



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113227732 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 06

(21) 申请号 201980085558.5

(22) 申请日 2019.12.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113227732 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(30) 优先权数据
18248269.5 2018.12.28 EP
115234 2018.12.27 PT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/061193 2019.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/136529 EN 2020.07.02

(73) 专利权人 伊耐斯克泰克-计算机科学与技术系统工程研究所

地址 葡萄牙,波尔图

(72) 发明人 R·M·达科斯塔马丁斯
P·A·达席尔瓦豪尔赫

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

专利代理师 王艳波 王珺

(51) Int.Cl.
G01J 3/28 (2006.01)
G06F 18/232 (2023.01)
G01J 3/36 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2011037975 A1, 2011.02.17

审查员 董向坤

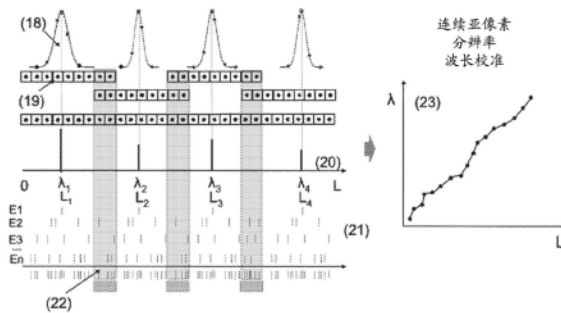
权利要求书5页 说明书18页 附图6页

(54) 发明名称

包括多个传感器的光谱学装置的校准方法和从至少两个经校准光谱学装置获得的光谱信息的传递方法

(57) 摘要

本发明涉及校准光谱信息/光谱学装置的领域,诸如校准由高分辨率电磁光谱、如激光诱导击穿光谱(LIBS)组成的光谱信息。本发明的目的是一种包括多个传感器的光谱学装置的校准方法和一种用于传递从第一光谱学装置和第二光谱学装置获得的光谱信息的方法。本发明的方法允许得到来自所述电磁光谱的准确限定的光谱线并且在两个不同位点获得电磁光谱,其中两个不同的光谱学装置和物理样本仍然提供在此类光谱学装置中的每一个中获得的电磁光谱之间的可靠比较。



1. 一种包括多个传感器的光谱学装置的校准方法,其特征在于,所述校准方法包括以下步骤:

i) 获得物理样本的高分辨率电磁光谱,所述电磁光谱借助于所述光谱学装置的所述多个传感器来获得,

ii) 通过确定所述电磁光谱在来自多个预限定波长间隔中的一个波长间隔内的峰组并将每个峰组与此间隔内的至少一条理论光谱线进行匹配,来从所述电磁光谱获得至少一个光谱线组,一个光谱线组包含至少一条光谱线,

iii) 针对至少一个理论电磁光谱优化每个所获得光谱线组的解卷积,并由此从每个光谱线组提取至少一条光谱线,获得与每条所提取光谱线相关联的波长,所述优化执行直到将具有理论光谱的至少一条光谱线的每个光谱线组收敛到具有预限定最小误差为止,

iv) 将每个所获得波长分配到所述光谱学装置的所述多个传感器中的一个或多个传感器,并由此使每个波长对应于整个传感器长度中的波长位置,所述传感器长度由所述多个传感器限定,以及

v) 根据每个波长与所述传感器长度中的波长位置的对应性,确定所述光谱学装置的校准函数,

其中在步骤ii)下获得至少一条光谱线包括:

a) 通过确定所述电磁光谱在来自多个预限定波长间隔中的一个波长间隔内的峰组并且通过将此类预限定波长间隔内的峰组与理论光谱的光谱线进行比较,来对所述电磁光谱的每个峰组进行分箱,一个峰组包含至少一个峰,其中所述电磁光谱的峰组的数量与所述理论光谱的峰组的数量相同,

b) 校正每个经分箱峰组的相对强度并根据对应的经校正强度限定每个峰组的等级,所述校正通过与对应理论光谱线的强度进行比较来执行,以及

c) 通过迭代地分配峰组的波长位置并且使经校正强度与此间隔内的至少一条理论光谱线相对应来匹配每个峰组的等级,并由此获得一个或多个光谱线组。

2. 根据权利要求1所述的校准方法,其中步骤a)的峰的分箱具体包括:在所获得峰组与所述对应理论光谱线之间执行波长距离聚类,由此确定所述电磁光谱在波长间隔内的峰组。

3. 根据权利要求2所述的校准方法,其中步骤b)的与所述对应理论光谱线的强度的所述比较具体包括:

- 确定所述理论电磁光谱在所获得电磁光谱的一个峰组内的光谱线的数量,以及
- 如果此峰组集中在所述光谱学装置的一个或多个传感器中,则在所述理论电磁光谱的所述光谱线的数量之间划分此峰组的能量,或者替代地,

- 如果所述峰组沿着超过一个传感器进行卷积,则确定所述峰组在此类传感器中的总能量并将此总能量除以经卷积理论光谱线的数量,

由此基于所述对应理论光谱线校正所获得峰组的所述相对强度并且/或者其中步骤c)的等级匹配具体包括:

- 通过在所获得电磁光谱的峰组与所述理论电磁光谱的光谱线之间进行匹配来执行SS = n-k个等级搜索序列,n由所述峰组的数量组成并且k是3与n之间的整数,

- 按峰组的强度对所述峰组进行归类,直到建立全局等级匹配,并由此获得一个或多个

光谱线组,所述全局等级匹配在达到全长时建立,以及

-在峰组在波长位置和强度上与所述理论光谱的光谱线不匹配的情况下,丢弃此峰组,由此提供所获得电磁光谱的峰组与所述理论电磁光谱的光谱线之间的完全匹配。

4. 根据权利要求1所述的校准方法,其中步骤iii)的所述解卷积包括:在每个光谱线组与理论电磁光谱之间优化光谱线组内的光谱线的所述波长位置和强度,具体地借助于优化每个光谱线组与理论电磁光谱之间的相似性和波长位置不变性,并且此优化包括通过以下的非负优化、通过解卷积所获得电磁光谱 O 和卷积光谱线组内的所谈及的理论光谱线 P 来估计所述理论光谱线的波长位置:

$$j = \operatorname{argmin}(|O - CP^T|),$$

其中 C 是限定光谱线的卷积和叠置的非负矩阵, P^T 由 P 的转置组成,并且 O 被解卷积—由此获得解卷积的 O (O_{dec})—并且 P 被卷积—由此获得卷积的 P (P_{conv})—如此优化旨在实现 O 与 P 之间的匹配,由此提取至少一条光谱线。

5. 根据权利要求1所述的校准方法,其中所述电磁光谱由通过以下方式获得的电磁光谱组成:

-等离子体诱导光谱技术,

-质谱,所述光谱学装置因此由质谱装置组成并且所述传感器由至少一个质谱检测器组成,

-X射线荧光,所述光谱学装置因此由X射线荧光装置组成并且所述传感器由至少一个X射线荧光检测器组成,或者

-核磁共振光谱,所述光谱学装置因此由核磁共振光谱装置组成并且所述传感器由至少一个核磁共振光谱检测器组成。

6. 根据权利要求5所述的校准方法,其中所述等离子体诱导光谱技术为激光诱导击穿光谱,所述光谱学装置因此由激光诱导击穿光谱装置组成并且所述传感器由CCD传感器组成。

7. 根据权利要求1所述的校准方法,其中在步骤ii)之前,所述方法还包括以下步骤:

-将所获得电磁光谱投影到特征空间 F 中,所述特征空间 F 由包括关于多个物理样本的光谱信息的多维向量空间组成,所述光谱信息包括已经从先前获得的电磁光谱提取的一条或多条光谱线并且对应于多个已知成分,关于多个物理样本的所述光谱信息根据此光谱信息之间的预限定距离聚类在所述特征空间 F 中的一个或多个组中,

-确定所获得电磁光谱的聚类组,并且在此聚类组中,确定最类似于所获得电磁光谱的所述光谱信息,

-确定对应于所述最类似光谱信息的所述已知成分,

-获得来自此类所确定成分的理论电磁光谱,

-将所获得理论电磁光谱限定为用于步骤ii)和iii)的所述理论电磁光谱。

8. 根据权利要求1所述的校准方法,其中所述电磁光谱是从包括至少两组传感器的光谱学装置获得的,在步骤iv)的所述分配之后合并此至少两组传感器的长度,并由此获得完整传感器长度。

9. 根据权利要求8所述的校准方法,其中所述合并包括:

-将所述至少两组传感器按其对应波长间隔重新排序;

-确定所述至少两组传感器共有的至少一个波长间隔,以及在所述至少一个共有波长间隔内的对应光谱线,并且确定并非所述至少两组传感器共有的至少一个波长间隔;

-借助于所述对应光谱线直接确定所述至少两组传感器的所述长度之间的关系,以及

-合并两个非共有波长间隔和所述共有波长间隔,以获得所述完整传感器长度。

10. 根据权利要求1所述的校准方法,其中所谈及的所获得电磁光谱由多个所获得电磁光谱组成。

11. 根据权利要求10所述的校准方法,其中所谈及的所获得电磁光谱由对应于一定时间推移的时间变化的多个所获得电磁光谱组成,其中在步骤ii)中从其获得至少一个光谱线组并且因此在步骤iii)中从其解卷积出光谱线的所述电磁光谱由所述多个所获得电磁光谱中的每一个组成,每个所获得电磁光谱对应于来自所述时间推移的一定时刻,因此步骤ii)和iii)针对对应于来自所述时间推移的一定时刻的每个电磁光谱来执行。

12. 根据权利要求11所述的校准方法,其中所述电磁光谱进一步通过等离子体诱导光谱技术来获得,并且所述校准方法还包括以下步骤:

-提取与来自所述时间推移的特定时刻相关的光谱线,

-根据所提取相关光谱线确定所述时间推移中的感兴趣区域,每个感兴趣区域对应于来自所述时间推移的时间间隔,所述时间间隔具体包含所提取相关光谱线中的至少一条,并由此对应于来自所述物理样本的特定分子击穿离子的寿命,

-根据所述感兴趣区域限定所提取相关光谱线的时间序列,将所述离子中的每一个限定为动态光谱信息网络的节点,此网络被建立为与所述物理样本中所存在的一种或多种具体成分相关的独特光谱信息。

13. 根据权利要求12所述的校准方法,其中所述校准方法还包括:

将所述动态光谱信息网络和一个或多个相应的成分存储在数据库中。

14. 一种用于组装至少一个电磁光谱数据库的方法,其中所述方法包括以下步骤:

-通过如权利要求1-13中任一项所述的方法来校准光谱学装置,

-借助于所述经校准光谱学装置的多个传感器获得物理样本的电磁光谱,

-从所述经校准光谱学装置的所述电磁光谱获得至少一条光谱线并确定此物理样本中所存在的一种或多种成分,以及

-将从所述电磁光谱获得的此至少一条光谱线X和对应的所确定的一种或多种成分存储在所述至少一个电磁光谱数据库中,由此组装对应于样本的条目。

15. 一种用于传递从第一光谱学装置i和至少第二光谱学装置j获得的光谱信息的方法,其中所述方法包括以下步骤:

-借助于如权利要求14所述的方法,使用从所述第一光谱学装置i获得的电磁光谱组装第一数据库,

-借助于如权利要求14所述的方法,使用从所述至少一个第二光谱学装置j获得的电磁光谱组装至少一个第二数据库,以及

-将组装在所述第一数据库中的样本条目的多种成分 Y_i 与组装在所述至少一个第二数据库中的样本条目的多种成分 Y_j 串接,从而获得组成Y,

-在所述组成Y中执行基变换,并由此获得特征空间K,其中 $K=UC^T$,U由成分的特征空间的向量组成并且C由K的基向量组成,其中U未最大化,并且在由对应于所串接组成Y的光谱

信息组成的组成X中执行基变换,并由此获得特征空间F,其中 $F = TW^T$,T由光谱信息的特征空间组成并且W由F的基向量组成,其中T未最大化,

其中,

$$K_i = T_i Q_i^T + U_{o,i} Q_{o,i}^T$$

其中 T_i 是协方差特征空间, Q_i^T 由协方差基向量组成,并且 $U_{o,i}$ 由 K_i 的正交信息向量组成,其中基为 $Q_{o,i}^T$,并且

$$F_i = T_i P_i^T + T_{o,i} P_{o,i}^T$$

其中 P_i^T 由协方差基向量组成,并且 $T_{o,i}$ 由 F_i 的正交信息向量组成,其中基为 $P_{o,i}^T$,

-确定K中的共有特征的至少一个区域,由此获得一个或多个共有特征区域,

-通过直接投影在 T_j 特征空间中来确定初始坐标 $T_{i \rightarrow j}^0$,其中 $K_i = Q(Q^T Q)^{-1}$,

-通过将位置 T_i 翘曲在 T_j 中进行坐标翘曲,使得协方差 $F^T K$ 最大化,直到预测误差低于限定阈值为止,

-由此借助于 $F \rightarrow X$ 的逆特征变换在 X_j 中重构电磁光谱 X_i ,从而允许借助于所述第一光谱学装置获得的任何样本条目与借助于所述第二光谱学装置获得的任何样本条目具有可比性。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述一个或多个共有特征区域是借助于对K中的样本条目进行聚类来获得的。

17. 一种用于传递从第一光谱学装置i和至少第二光谱学装置j获得的光谱信息的方法,其中所述方法包括以下步骤:

-执行如权利要求15或16所述的方法,其中从所述至少一个第二光谱学装置获得的所述电磁光谱和从所述第一光谱学装置获得的所述电磁光谱涉及包含至少一种纯元素的物理样本,

-将在所述第一光谱学装置中获得的电磁光谱投影在所述特征空间F中,此电磁光谱对应于包含至少一种未知成分的物理样本,

-确定协方差的方向和协方差方向处的相对位置,

-使用初始坐标 $T_{i \rightarrow j}^0$,通过沿着所述协方差方向翘曲找到初始坐标的最佳位置 $T_{i \rightarrow j}$,使得对等级进行排序并且在i纯元素样本与j纯元素样本之间使 $T_{i \rightarrow j}$ 与 T_j 之间的协方差最大化,直到所述协方差最大化为止,从而提供具有 $[T_{i \rightarrow j}, T_j]$ 的稳定等级,并且

-由此估计包含至少一种未知成分的所述物理样本中所存在的一种或多种成分。

18. 一种用于校准包括多个传感器的光谱学装置的计算设备,其中所述计算设备被配置来实现如权利要求1至13中任一项或如权利要求14所述或如权利要求15至17中任一项所述的方法。

19. 一种用于校准包括多个传感器的光谱学装置的计算设备,其中所述计算设备被配置来实现如权利要求7所述或如权利要求15至17中任一项所述的方法,并且所述计算设备还包括光谱学装置,所述光谱学装置:

- 能够在物理样本中诱导等离子体状态,所述光谱信息是从所述光谱学装置获得,
- 由质谱装置组成,所述传感器因此由至少一个质谱检测器组成,
- 由X射线荧光装置组成,所述传感器因此由至少一个X射线荧光检测器组成,或者
- 由核磁共振光谱装置组成,所述传感器因此由至少一个核磁共振光谱检测器组成。

20. 根据权利要求19所述的计算设备,其中所述光谱学装置由等离子体诱导光谱技术组成。

21. 根据权利要求20所述的计算设备,其中所述光谱学装置由激光诱导击穿光谱装置组成。

22. 一种计算设备的网络,每个计算设备包括数据库并且被配置来实现如权利要求15所述的方法,从而组装此数据库,每个计算设备进一步被配置来实现如权利要求17所述的方法,其中对于每个计算设备,借助于第一光谱学装置获得的任何样本条目与借助于所述第二光谱学装置获得的任何样本条目可比较。

23. 非暂时性存储介质,其包括可执行以实行以下方法的程序指令:

- 如权利要求1至13中任一项所述的方法,
- 如权利要求14所述的方法,和/或
- 如权利要求15至17中任一项所述的方法。

包括多个传感器的光谱学装置的校准方法和从至少两个经校准光谱学装置获得的光谱信息的传递方法

技术领域

[0001] 本发明涉及校准光谱信息的领域,诸如校准光谱信息/光谱学装置—一个或多个电磁光谱—其由高分辨率电磁光谱(如借助于激光诱导击穿光谱(LIBS)获得的电磁光谱)组成。本发明还允许传递在两个经校准光谱学装置中获得的光谱信息,在一个经校准光谱学装置中获得的光谱信息与在另一个经校准光谱学装置中获得的光谱信息具有可比性。

背景技术

[0002] 本领域中已知若干高分辨率光谱技术,诸如等离子体发射光谱,特别是激光诱导击穿光谱(LIBS)、质谱(MS)、X射线荧光(XRF)或核磁共振光谱(NMR)。高分辨率光谱技术提供具有至少皮米分辨率的高分辨率电磁光谱。

[0003] 如果由于量子、多普勒和碰撞加宽以及光学分辨率而存在无限光学分辨率且不存在不确定性,则可通过如从此类技术获得的与认证数据库(Kramida等人,2018年)的直接光谱匹配进行化学元素、分子及其结构的识别。然而在现实世界中,从物理样本获得的光谱信息是先前物理现象的复杂叠置和卷积的结果,由于光学分辨率限制和光谱线加宽效应而对光谱信息产生多尺度干扰。

[0004] 这些加宽效应和伪影使得几乎不可能验证纯元素的所有光谱线是允许直接识别的专有信息的假设。在这种背景下,光学分辨率下的线匹配算法可能无法识别元素。对于此类高分辨率光谱技术来说,这是非常显著的限制,因为由于许多元素具有可能干扰其他元素的增加数量的线,它们具有显著数量的重叠带区域。

[0005] 具体参考LIBS(作为一个实例),现有技术等离子体发射光谱系统与基于像素的方法合作。这些收效甚微,因为卷积的光谱带不允许通过物理样本中所存在的成分的光谱线来对成分进行确定性识别。在此过程期间,引入不必要的干扰和不确定性,从而将基于像素的方法约束到概率识别、分类和量化。此外,现今的方法无法分辨光谱线双线或同位素的存在,因为这些光谱线通常在光学分辨率之下卷积。对于提取等离子体击穿信息也是如此,因为峰加宽和光谱仪积分时间迫使有关电子跃迁的信息在波长和时间维度上既叠覆又卷积。

[0006] 在其他高分辨率光谱技术中也可观察到相同的效应,不同之处在于每个传感器不是由电荷耦合装置(CCD)组成、因此形成像素,而是在相应检测器中包含其他形式的信息分箱。

[0007] 仍然在LIBS的实例中,通过对在分子击穿电离过程期间获取的发射线的动态信息结构进行解译,其中每种不同的成分具有光谱指纹,可充分发挥这种技术的潜力。此动态‘指纹’包含有关物理样本中所存在的化学元素和/或其同位素、分子和/或其构象、状态和结构的所有信息。等离子体发射通常用于分析自然产生或人造物质的复杂样本/混合物。

[0008] 所提及的当前技术的缺点意指现有技术方法识别、量化和预测物理样本的组成的能力仍然高度依赖于人类专家的先前知识(Hahn和Omenetto,2010年),并且用于识别和量化的模型的开发取决于为光谱线识别提供正确的背景(Cousin等人,2011年)。

[0009] 本发明解决方案创新地克服此类问题。

发明内容

[0010] 本发明的目的是一种包括多个传感器的光谱学装置的校准方法,所述校准方法包括以下步骤:

[0011] i) 获得物理样本的电磁光谱,所述电磁光谱借助于所述光谱学装置的所述多个传感器来获得;

[0012] ii) 通过确定所述电磁光谱在来自多个预限定波长间隔中的一个波长间隔内的峰组并将每个峰组与此间隔内的至少一条理论光谱线进行匹配,来从所述电磁光谱获得至少一个光谱线组,一个光谱线组包含至少一条光谱线,

[0013] iii) 针对至少一个理论电磁光谱优化每个所获得光谱线组的解卷积,并由此从每个光谱线组提取至少一条光谱线,特别地是获得与每条所提取光谱线相关联的波长,优选地所述优化执行直到将具有理论光谱的至少一条光谱线的每个光谱线组收敛到具有预限定最小误差为止,

[0014] iv) 将每个所获得波长分配到所述光谱学装置的所述多个传感器中的一个或多个传感器,并由此使每个波长对应于整个传感器长度中的波长位置,所述传感器长度由所述多个传感器限定,以及

[0015] v) 根据每个波长与所述传感器长度中的波长位置的对应性,确定所述光谱学装置的校准函数。

[0016] 因此,与根据基于传感器的技术(诸如基于像素的技术,在LIBS的情况下)的现有技术相比:本发明的方法提供对准确限定的光谱线的访问,允许将所观察到的光谱线确定性地分配到它们的预期理论波长和跃迁概率(Kramida等人,2018年)。它允许准确地获得光谱学装置的校准函数,因此为传递从不同光谱学装置获得的光谱信息建立基础。在现有技术系统中,为了使两个物理样本之间的光谱信息具有可比性,需要使用相同的光谱学装置。而且,并且如随后将描述的,并且通过准确地获得光谱学装置的校准函数—以及准确限定的光谱线,本发明的方法还为以下事项建立基础:准确地限定一致地所观察到的光谱线以自组装分辨率不变的光谱线数据库—在LIBS的情况下,另外使用动态击穿光谱信息—以及允许自动构建分布式光谱线数据库建立基础,其中数据是从独立的光谱学装置获得,并且提供包含具有所述光谱学装置光谱信息的数据库的设备的网络,从而促成公共大数据发射光谱线数据库—在LIBS的情况下,具有等离子体击穿信息。一致的可观察到的线意指就组等级位置及其强度两者而言与理论SAHA/LTE光谱相匹配,如随后将描述的,当在最小预限定误差内时,匹配被分类为完美。

[0017] 本发明的方法通过仅使用亚光学光谱信息(即,提取低于光谱学装置的光学分辨率的光谱线)改变与现有技术方法相关联的范例。这是可能的,因为传感器密度高于光学分辨率,并且入射在每个传感器上的光谱线通过连续传感器被加宽(在LIBS、CCD的情况下)。因此,根据此类光谱信息确定光谱线位置,避免了与基于传感器的方法(基于像素的方法,在LIBS的情况下)相关联的不确定性。而且,光谱线中的超低波长误差与从电磁光谱提取用于识别、分类、量化和确定化学结构的成分信息相关。关于基于LIBS的方法,确定光谱线方面的极低误差将元素或小分子离子发射的识别转变为确定性过程,这不同于先前的基于传

传感器的方法中的概率性过程,即识别模型必须基于光谱线传感器位置的不确定性。

[0018] 亚光学光谱数据是本文公开的方法以提高的准确度提取光谱线的结果,使得能够识别复杂物理样本中的成分。亚光学分辨是使用通过亚光学连续传感器校准和解卷积技术实现的超分辨率来确定低于光谱仪/光谱学装置的光学分辨率的光谱线,以去除光谱学装置的部件(诸如光学部件,在LIBS的情况下)引入的卷积伪影。亚光学光谱数据用作用于识别和/或量化物理样本中的一种或多种成分的特征变量。

[0019] 如从以上描述清楚的,本发明的方法可由单独的计算设备来实现,所述设备获得电磁光谱和关于光谱学装置的信息(即,传感器长度),所述设备本身不包括特定的光谱学装置。尽管不是必需的,但是计算设备也可包括光谱学装置。

[0020] 所谈及的理论电磁光谱可由Saha/LTE发射光谱(诸如特定元素的Saha/LTE发射光谱)组成,从而提供所获得电磁光谱与理论电磁光谱之间的一致性。

[0021] 物理样本包含成分,每种成分由化学元素组成和/或其同位素、分子和/或其构象或状态中的一者或其组合组成。

[0022] 本发明方法提供亚光学校准,其通过以下方式实现光谱线数据库的自动自组装:
i) 使用理论上一致的光谱线执行有监督的亚光学解卷积; ii) 跨可包含光谱学装置的计算设备的网络数字地传递样本光谱线信息,从而独立于光谱分辨率和对应强度维持光谱线波长的一致性;以及 iii) 生成分布式光谱线数据库,所述数据库可跨光谱仪装置网络用作知识数据库源。借助于本发明方法的特定实施方案,可创建可进一步由大量不同装置使用的分布式光谱信息数据库。

[0023] 在随后将详细描述的实施方法中,所述方法从现有数据或新添加的数据自组装光谱信息数据库,并自诊断所获得电磁光谱的光谱线与此类数据库中的光谱信息的一致性。它还提供来通过使用理论上一致的发射光谱线来监督应使用哪些光谱线。在无人工解译的情况下进行自主持续更新和交互的能力对于其中不存在高分辨率光谱技术的大数据数据库且人工验证不可行的复杂可变性领域(诸如,地质、医学和生物技术)中的应用越来越有必要。因此,本发明方法是一种水平技术,其适用于最需要最小破坏和微创应用的领域,诸如:医疗保健、动物护理、生物技术、制药、食品和农业、原材料和矿物、微观和纳米技术、分子生物学、内陆安全和军事、化学和纳米工程材料。它不需要在实验室中制备物理样本。本发明方法的光谱信息优选地从实现等离子体诱导的技术(即LIBS)获得。

[0024] 而且,本发明的另一目的是一种用于组装至少一个电磁光谱数据库的方法,所述方法包括以下步骤:

[0025] -通过如前述权利要求中任一项所述的方法来校准光谱学装置,

[0026] -借助于所述经校准光谱学装置的多个传感器获得物理样本的电磁光谱,

[0027] -从所述经校准光谱学装置的所述电磁光谱获得至少一条光谱线并确定此物理样本中所存在的一种或多种成分,以及

[0028] -将从所述电磁光谱获得的此至少一条光谱线X和对应的所确定的一种或多种成分Y存储在所述至少一个电磁光谱数据库中,由此组装对应于样本的条目。

[0029] 因此,本发明方法利用通过所述潜在热力学平衡或/和动态发射光谱获得的高分辨率亚光学电磁光谱来提取对应的光谱线,并且通过匹配传感器波长校准函数的连续传感器长度中的线位置来确定它们的波长。从所提取光谱线,使用数据库确定一致的光谱线,并

且可将光谱线分类成专有(针对特定成分存在的线)、干扰(与干扰来自其他成分的其他线的线)和唯一(不包括等离子体击穿过程和特定分子结构的光谱线)。这些一致的光谱线可构成所述组装数据库,从而提供有关特定光学分辨率下的成分的知识。

[0030] 本发明的再一目的是一种用于以有监督的方式和以无监督的方式传递从第一光谱学装置*i*和至少第二光谱学装置*j*获得的光谱信息的方法。以下详述本发明的这些发明方面中的特定方面。

[0031] 此外,本发明的另一目的是一种用于校准包括多个传感器的光谱学装置的计算设备,其中所述计算设备被配置来实现本发明的校准方法或本发明的组装方法或本发明的有监督的和无监督的光谱信息传递方法,可选地所述计算设备还包括光谱学装置,所述光谱学装置:

[0032] -能够在物理样本中诱导等离子体状态,所述光谱信息是从所述光谱学装置获得,所述光谱学装置优选地由等离子体诱导光谱技术组成,更优选地由LIBS装置组成,

[0033] -由MS装置组成,所述传感器因此由至少一个MS检测器组成,

[0034] -由XRF装置组成,所述传感器因此由至少一个XRF检测器组成,或者

[0035] -由NMR装置组成,所述传感器因此由至少一个NMR检测器组成。

[0036] 此外,本发明的另一部分是一种计算设备的网络,每个计算设备包括数据库并且被配置来实现本发明的数据库组装方法,从而组装此数据库,每个计算设备进一步被配置来实现本发明的有监督和无监督光谱信息传递方法,其中对于每个计算设备,借助于第一光谱学装置获得的任何样本条目与借助于第二光谱学装置获得的任何样本条目具有可比性。如所谈及的,它提供分布式光谱线数据库的自动化构建,其中数据是从独立的光谱学装置获得的;并且提供包含具有所述光谱学装置的光谱信息的数据库的设备网络,从而促成公共大数据发射光谱线数据库—在LIBS的情况下,具有等离子体击穿信息。

[0037] 本发明的另一部分在于一种非暂时性存储介质,其包括程序指令,所述程序指令在它们的所描述实施方案中的任一个中可执行以执行本发明的校准方法、组装方法和/或光谱信息传递方法。

附图说明

[0038] 图1包含本发明的组装方法的实施方案的表示,所述组装方法使得能够构建一个或多个(分布式)自组装光谱线数据库。在第一列中,其呈现本发明的校准方法的一组可能步骤,这些步骤是针对包含两组传感器的光谱学装置的情况,因此需要合并。中间列/第二列呈现第一经校准光谱学装置(CCD1)与第二经校准光谱学装置(CCD2)之间的光谱信息传递的方法的一组可能步骤。右列/第三列呈现数据库网络,每个数据库包含从光谱学装置获得的光谱信息,数据库网络限定全球知识数据库(知识库)。其余图是针对借助于LIBS获得的一个/多个电磁光谱的说明性情况。

[0039] 图2呈现涵盖从激光烧蚀到潜在热力学平衡(LTE)下的离子发射(13)的时间序列的典型动态LIBS信号(12)(左),以及用于组装亚光学动态发射光谱线的对应的主要步骤(右)。这通过从样本发射光谱中提取与理论离子发射线(15)一致的亚光学光谱线(14)来执行。沿着时间(*t*)提取的发射线(λ),构成动态发射数据库 $D(S, \lambda, t)$ (16),从中也可提取LTE下的数据(17)。

[0040] 图3是连续亚光学CCD校准步骤的示意性表示。

[0041] 图4呈现具有用于实现亚光学波长-CCD长度对应性的亚光学连续波长校准的具体步骤(光谱线组提取、解卷积成光谱线)的实施方案。

[0042] 图5示出具有峰分箱、相对强度校正和等级匹配步骤的图4的具体实施方案的实现方式,所述步骤涉及光谱线匹配并且构成亚光学连续波长校准过程的初始步骤。

[0043] 图6呈现在汞(Hg)发射光谱(35)的特定实例下分箱、强度校正、等级和匹配方法步骤处理未观察到的理论发射光谱线的方式,其中特定CCD(37)属于多CCD系统。

[0044] 图7是在具有极端射线边界的情况下使用非负解空间的有监督的解卷积方法的示意性表示,极端射线边界产生解空间并将其约束到可观察到的光谱(O)的解卷积、SAHA/LTE预期光谱卷积(P)和可观察到的光谱的对应的光谱线贡献(C)的组合。所示程序使用匹配组(36)和SAHA/LTE(37)同时通过 $j = \operatorname{argmin}(|O - CS^t|)$ (38)优化预期SAHA/LTE光谱和所观察到的光谱的卷积来监督所观察到的光谱带的解卷积(38)。最终结果是所观察到的与理论上预期的线强度和加宽效应匹配(39),据此可在亚光学准确度下将光谱线分配到CCD长度。

[0045] 图8包括呈现用于动态/LTE数据库构建的主要步骤的说明性表示。

[0046] 图9是有监督的亚光学光谱信息传递(55)和无监督的亚光学光谱信息传递(59)的示意性和说明性表示。有监督的光谱信息传递使用通过标准实验室方法获得的成分量化(Y)和通过不同设备获得的光谱数据(X),从而形成n个独立设备的单独成对数据库: $[Y_1 X_1]$ $[Y_2 X_2]$ $[Y_3 X_3] \cdots [Y_n X_n]$ (56)。在有监督的步骤中,Y特征空间是已知的,并且因此可在 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ (57)的每个特征空间之间进行直接光谱特征监督。无监督的步骤(59)仅利用 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ 的特征空间中的光谱信息特性,所述光谱信息特性在特征空间区域(S61)内在样本之间必须保持相同的协方差。在有监督的步骤中,每个装置使针对成分组成的光谱特征协方差最大化,使得每个装置具有其自己的对应的特征空间 $T_1, T_2, T_3 \cdots T_n$ 。可以两种不同的方式在装置之间交换此信息:

[0047] -同步样本(57)-覆盖特征空间的特定区域的具有光谱和组成相似性(尽管不相同)的样本。这允许创建全局特征空间(T),所述全局特征空间(T)可用于诊断信息并加速在空数据库下制造的新设备的数据库开发;

[0048] -样本链—来自不同设备的样本是特征空间中的邻居,并且因此,装置的网络链可通过有监督的步骤(58)或无监督的步骤(S62)在连续特征空间区域之间传递信息。链信息传递在 $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow \cdots \rightarrow X_n$ 之间执行,其中 X_{i+2} 从不与 X_i 同步。允许传递特定设备的特征空间的未知区域的信息,覆盖所有设备的特征空间(T)。

[0049] 图10呈现有关有监督的光谱信息传递和无监督的光谱信息传递两者的主要步骤的辅助信息:

具体实施方式

[0050] 本发明的发明内容中描述本发明的较为总体且有利的构型。下文根据本发明的实施方式的其他有利和/或优选实施方案详细描述此类构型。

[0051] 在本发明的校准方法的优选实施方案中,在步骤ii)下获得至少一条光谱线包括:

[0052] -通过确定所述电磁光谱在来自多个预限定波长间隔中的一个波长间隔内的峰组并且通过将此类预限定波长间隔内的峰组与理论光谱的光谱线进行比较,来对所述电磁光

谱的每个峰组进行分箱,一个峰组包含至少一个峰,其中所述电磁光谱的峰组的数量与上述理论光谱的峰组的数量相同,

[0053] -校正每个经分箱峰组的相对强度并根据对应的经校正强度限定每个峰组的等级,所述校正通过与对应理论光谱线的强度进行比较来执行,以及

[0054] -通过迭代地分配峰组的波长位置并且使经校正强度与此间隔内的至少一条理论光谱线相对应来匹配每个峰组的等级,并由此获得一个或多个光谱线组。

[0055] 此特定方法在步骤iii)中提供更可靠解卷积,因为所获得的电磁光谱中的峰按峰组来组织,所述峰组的强度得到校正并且所述组被排等级,由此产生允许在步骤iii)的解卷积中更好地识别光谱线的一个或多个光谱线组。

[0056] 特别地,步骤a)的峰分箱还可包括:在所获得峰组与对应理论光谱线之间执行波长距离聚类,由此确定电磁光谱在波长间隔内的峰组。

[0057] 而且,步骤b)的与对应理论光谱线的强度的比较还可包括:

[0058] -确定所述理论电磁光谱在所获得电磁光谱的一个峰组内的光谱线的数量,以及

[0059] -如果此峰组集中在所述光谱学装置的一个或多个传感器中,则在所述理论电磁光谱的所述光谱线的数量之间划分此峰组的能量,或者替代地,

[0060] -如果所述峰组沿着超过一个传感器进行卷积,则确定所述峰组在此类传感器中的总能量并将此总能量除以所述经卷积理论光谱线的数量,

[0061] 由此基于所述对应理论光谱线校正所获得峰组的所述相对强度。

[0062] 在用于在步骤ii)下获得至少一条光谱线的另一个特定实施方案中,步骤c)的等级匹配具体包括:

[0063] -通过在所获得电磁光谱的峰组与所述理论电磁光谱的光谱线之间进行匹配来执行SS=n-k个等级搜索序列(SS),n由所述峰组的数量组成并且k是3与n之间的整数,

[0064] -按峰组的强度对所述峰组进行归类直到建立全局等级匹配为止,并由此获得一个或多个光谱线组,当达到全长时即建立所述全局等级匹配,以及

[0065] -在峰组在波长位置和强度上与所述理论光谱的光谱线不匹配的情况下,丢弃此峰组,由此提供所获得电磁光谱的峰组与所述理论电磁光谱的光谱线之间的完全匹配。丢弃某个峰组可描述为丢弃此峰组以提供更完全的匹配。

[0066] 在本发明的校准方法的另一发明性方面,步骤iii)的所述解卷积还可包括:优化每个光谱线组与理论电磁光谱之间的光谱线组内的光谱线的所述波长位置和强度,具体地借助于优化每个光谱线组与理论电磁光谱之间的相似性和波长位置不变性,并且优选地此优化包括通过以下的非负优化、通过解卷积所获得电磁光谱(O)和卷积光谱线组内的参考理论光谱线(P)来估计理论光谱线的波长位置:

$$[0067] \quad j = \operatorname{argmin}(|O_{dec} - CP_{conv}^T|),$$

[0068] 其中C是限定光谱线的卷积和叠加的非负矩阵, P^T 由P的转置组成。解卷积所获得光谱(O) - 由此获得解卷积的O(O_{dec}) - 以及卷积参考理论光谱线(P) - 由此获得卷积的P(P_{conv}) - 如此优化旨在实现O与P之间的匹配,由此提取至少一条光谱线。这种特定方法提供从光谱线组中解卷积光谱线的可靠方式。

[0069] 电磁光谱可借助于若干技术获得,优选地由高分辨率电磁光谱、诸如通过以下方

式获得的电磁光谱组成：

[0070] -等离子体诱导光谱技术,优选地激光诱导击穿光谱(LIBS),所述光谱学装置因此由LIBS装置组成并且所述传感器由CCD传感器组成,

[0071] -质谱(MS),所述光谱学装置因此由MS装置组成并且所述传感器由至少一个MS检测器组成,

[0072] -X射线荧光(XRF),所述光谱学装置因此由XRF装置组成并且所述传感器由至少一个XRF检测器组成,或者

[0073] -核磁共振光谱(NMR),所述光谱学装置因此由NMR装置组成并且所述传感器由至少一个NMR检测器组成。

[0074] 而且,电磁光谱可对应于具有高度复杂的组成(诸如包含未知成分)的物理样本。对于这种情况,在步骤ii)之前,本发明的校准方法还可包括以下步骤:

[0075] -将所获得电磁光谱投影到特征空间F中,所述特征空间F由包括关于多个物理样本的光谱信息的多维向量空间组成,所述光谱信息包括已经从先前获得的电磁光谱提取的一条或多条光谱线并且)对应于多个已知成分,关于多个物理样本的所述光谱信息根据此光谱信息之间的预限定距离聚类在所述特征空间F中的一个或多个组中,

[0076] -确定所获得电磁光谱的聚类组,并且在此聚类组中,确定最类似于所获得电磁光谱的所述光谱信息,

[0077] -确定对应于所述最类似光谱信息的所述已知成分,

[0078] -获得来自此类所确定成分的理论电磁光谱,

[0079] -将所获得理论电磁光谱限定为用于步骤ii)和iii)的所述理论电磁光谱。

[0080] 此外,电磁光谱可从包含超过一组传感器的光谱学装置获得,诸如具有两个CCD的LIBS装置的情况。在这种情况下,其中所述电磁光谱是从包括至少两组传感器的光谱学装置获得的,本发明的校准方法还可包括:在步骤iv)的所述分配之后合并此至少两组传感器的长度,并由此获得完整传感器长度,优选地所述合并包括:

[0081] -将所述至少两组传感器按其对应波长间隔重新排序;

[0082] -确定所述至少两组传感器共有的至少一个波长间隔,以及在所述至少一个共有波长间隔内的对应光谱线;

[0083] -借助于所述对应光谱线直接确定所述至少两组传感器的所述长度之间的关系,以及

[0084] -合并两个非共有波长间隔和所述共有波长间隔,以获得所述完整传感器长度。

[0085] 如先前所谈及的,本发明方法的高度相关的特定特征与通过对在分子击穿电离过程期间获取的发射线的动态信息结构进行解译有关,其中每种不同的成分具有光谱指纹。此动态信息可被识别和分析,其中所谈及的所获得电磁光谱由多个所获得电磁光谱、特别是对应于一定时间推移的时间变化的多个所获得电磁光谱组成,其中在步骤ii)中从其获得至少一个光谱线组并且因此在步骤iii)中从其解卷积出光谱线的所述电磁光谱由所述多个所获得电磁光谱中的每一个组成,每个所获得电磁光谱对应于来自所述时间推移的一定时刻,因此步骤ii)和iii)针对对应于来自所述时间推移的一定时刻的每个电磁光谱来执行,优选地所述电磁光谱进一步通过等离子体诱导光谱技术来获得,并且所述校准方法还包括以下步骤:

[0086] -提取与来自所述时间推移的特定时刻相关的光谱线,

[0087] -根据所提取相关光谱线确定所述时间推移中的感兴趣区域,每个感兴趣区域对应于来自所述时间推移的时间间隔,所述时间间隔具体包含所提取相关光谱线中的至少一条,并由此对应于来自所述物理样本的特定分子击穿离子的寿命,

[0088] -根据所述感兴趣区域限定所提取相关光谱线的时间序列,将每个离子限定为动态光谱信息网络的节点,此网络被建立为与所述物理样本中所存在的一种或多种具体成分相关的独特光谱信息,以及

[0089] 更优选地,将此动态光谱信息网络和一个或多个相应的成分存储在数据库中。

[0090] 如先前所提及,本发明的另一目的是一种用于传递从第一光谱学装置*i*和至少第二光谱学装置*j*获得的光谱信息的方法。这由本发明的另一个高度相关的特征组成,因为它允许使用两个不同的光谱学装置和物理样本在两个不同的位点获得电磁光谱,并且仍然提供在此类光谱学装置中的一个中获得的电磁光谱之间的可靠比较。一个实例是不同装置在不同地点和时间访问不同的样本,诸如在矿山的若干位置中或者甚至在不同的矿山中的若干采矿机器、自主或远程操作的车辆(ROV),获取关于此类不同位置中的物理样本的光谱信息(物理样本由一个或多个矿山的此类位置中的岩石组成),并由此借助于此类光谱信息识别此类岩石的成分。用于传递光谱信息的方法可以是有监督的或无监督的。在监督版本中,它包括以下步骤:

[0091] -借助于本发明的组装方法,使用从第一光谱学装置*i*获得的电磁光谱组装第一数据库,

[0092] -借助于本发明的组装方法,使用从所述至少一个第二光谱学装置获得的电磁光谱组装至少一个第二数据库,以及

[0093] -将组装在所述第一数据库中的样本条目的多种成分 Y_i 与组装在所述至少一个第二数据库中的样本条目的多种成分 Y_j 串接,从而获得组成空间 Y ,

[0094] -在所述组成 Y 中执行基变换,从而获得特征空间 K ,其中 $K=UC^T$, U 由成分的特征空间的向量组成并且 C 由 K 的基向量组成,其中 U 未最大化,并且在由对应于所串接组成 Y 的光谱信息组成的组成 X 中执行基变换,从而获得特征空间 F ,其中 $F=TW^T$, W 由光谱信息的特征空间组成并且 W 由 F 的基向量组成,其中 W 未最大化,其中

$$[0095] \quad K_i = T_i Q_i^T + U_{o,i} Q_{o,i}^T$$

[0096] 其中 T_i 是协方差特征空间, Q_i^T 由协方差基向量组成,并且 $U_{o,i}$ 由 K_i 的正交信息向量组成,其中基为 $Q_{o,i}^T$,并且

$$[0097] \quad F_i = T_i P_i^T + T_{o,i} P_{o,i}^T$$

[0098] 其中 P_i^T 由协方差基向量组成,并且 $T_{o,i}$ 由 F_i 的正交信息向量组成,其中基为 $P_{o,i}^T$,

[0099] -确定 K 中的共有特征的至少一个区域,由此获得一个或多个共有特征区域,这优选地借助于对 K 中的样本条目进行聚类来进行,

[0100] -通过直接投影在所述 T_j 特征空间中来确定初始坐标 $T_{i \rightarrow j}^0$,其中 $K_i = Q(Q^T Q)^{-1}$,

[0101] -通过将位置 T_i 翘曲在 T_j 中进行坐标翘曲,使得协方差 $F^T K$ 最大化,直到预测误差低

于预限定阈值为止，

[0102] -由此借助于 $F \rightarrow X$ 的逆特征变换在 X_j 中重构电磁光谱 X_i ，从而允许借助于所述第一光谱学装置获得的任何样本条目与借助于所述第二光谱学装置获得的任何样本条目具有可比性。

[0103] 本发明的另一目的是一种用于传递光谱信息的无监督方法，所述方法包括以下步骤：

[0104] -执行如前述权利要求所述的方法，其中从所述至少一个第二光谱学装置获得的所述电磁光谱和从所述第一光谱学装置获得的所述电磁光谱涉及包含至少一种纯元素的物理样本，

[0105] -将在所述第一光谱学装置中获得的电磁光谱投影在所述特征空间 F 中，此电磁光谱对应于包含至少一种未知成分的物理样本，

[0106] -确定协方差的方向和协方差方向处的相对位置，

[0107] -使用初始坐标 $T_{i \rightarrow j}^0$ ，通过沿着所述协方差方向翘曲找到初始坐标的最佳位置 $T_{i \rightarrow j}$ ，使得对等级进行排序并且在 i 纯元素样本与 j 纯元素样本之间使 $T_{i \rightarrow j}$ 与 T_j 之间的协方差最大化，直到所述协方差最大化为止，从而提供具有 $[T_{i \rightarrow j}, T_j]$ 的稳定等级，并且

[0108] -由此估计包含至少一种未知成分的所述物理样本中所存在的一种或多种成分。

[0109] 实施方案

[0110] 结合附图，本文对本发明目的的若干实施方案进行描述。

[0111] 所描述的若干实施方案例示本发明目的的具体实现方式，主要凭借其中一个或多个电磁光谱由借助于等离子体诱导光谱技术（诸如LIBS）获得的一个或多个电磁光谱组成的实例。

[0112] 参考图1，提供本发明的校准方法以及实现这种方法的设备的实施方案的概览。

[0113] 首先，本文公开的方法和系统包括连续亚光学CCD校准。为了实现这一点，记录物理样本(S_i)的时间进程等离子体发射高分辨率光谱($S1$)并对其进行有监督的亚光学解卷积($S2$)以提取理论上一致的光谱线(λ_i)，并且将光谱线波长分配到CCD长度(L)($S3$)，在多个CCD装置的情况下相应地合并CCD长度和波长($S4$)以获得连续校准函数 $f(\lambda, L)$ ($S5$)。

[0114] 其次，本发明的另一目的是一种用于在一个光谱学装置与至少一个第二光谱学装置之间传递光谱信息的方法，此方法包括数字光谱信息传递，其中用本发明的校准方法进行校准从而具有已知校准函数的两个或更多个CCD($S6$)具有直接波长对应性($S7$)和使用局部代表特征空间法的强度对应性($S8$)以分段执行CCD之间的所有光谱信息传递($S9$)。

[0115] 最后，本发明的另一目的是一种组装方法，其使得能够使用在装置的网络内转换的独立记录的光谱数据库(10)来创建分布式光谱线数据库，从而允许创建可与其他设备共享的全局数据库(11)。

[0116] 随后进一步详述这些目的。

[0117] 根据本发明的优选实施方案，本发明的校准方法（在LIBS术语中可称为连续亚光学CCD校准）使用通过等离子体发射光谱技术获取的物理样本的电磁光谱信息来执行。针对一组给定条件记录针对物理样本 S_i 取得的电磁光谱信息：激光能量和脉冲函数、波长、大气组成、压力和温度；以及具有复杂组成的样本。

[0118] 此实施方案开始于获取时间进程高分辨率光谱(S1)。将把LIBS信号用作如图2所描绘的实例。典型的LIBS信号涵盖由从激光烧蚀、等离子体膨胀与分子击穿和电离、等离子体冷却、电子衰变到潜在热力学平衡(LTE)下的离子原子发射(13)的时间序列(12)构成的动态发射。针对每个样本 S_i ,沿着时间(t)在不同波长(λ)处记录光谱强度(14)。当记录对应于多个物理样本S的LIBS光谱(15)时,将这些存储在具有维度 S, λ, t (16)和对应LTE光谱线(17)的三向张量(L)中。

[0119] 因此,处理动态发射的结果以用于使用有监督的亚光学解卷积(S2)进行亚光学光谱线提取(λ_i)(14),并且对其进行分析以获得针对存储在数据库中的预期理论元素发射线(SAHA/LTE发射光谱)(15)的一致性量度。

[0120] 有监督的亚光学解卷积(S2)用于准确地提取光谱线(λ_i)(14)。这通过针对特定元素的预期理论SAHA/LTE发射光谱优化解卷积、使得两者一致(15)来执行。针对一组给定激光能量和脉冲函数、波长、大气组成、压力和温度,以张量格式 $D(S, \lambda, t)$ 存储一致发射线数据库,从而构成动态光谱发射线数据库(16)。可获得来自 $D(S, \lambda, t)$ 的子集以获得LTE下的发射线(17),即发射线数据库的静态版本。

[0121] 参考图3来解释连续亚光学CCD校准步骤的子步骤:i)使用基于像素的CCD数据(19)的有监督的解卷积,通过亚光学分辨提取光谱线(18);ii)使用大量纯元素和分子标准来确定它们的发射线(20),以获得与每个CCD长度的对应性(21);以及iii)通过CCD区域(22)的共有光谱线合并共有CCD区域并且计算合并的CCD长度,以分配全局校准函数 $\lambda \sim f(L)$ (23)。

[0122] 在此实施方案中,分三步执行连续亚光学CCD校准。第一步是使用气体发射光谱进行波长的初始分派—使用来自煤气灯的光发射(诸如汞(Mg, ~250条光谱线,200-1204nm)、氩(Ar, ~490条光谱线,200-1204nm)、氪(Kr, 141条光谱线,200-1204nm)、氖(Ne, 591条光谱线,200-1204nm)和氦(He, 121条光谱线,200-1204nm))来执行光谱线波长到每个CCD长度的初始分派。此初始步骤允许将光谱线更好地定位在更复杂的元素发射光谱(诸如铁(Fe, ~6678条线,200-1204nm))中。由于煤气灯呈现显著较低数量的光谱线(18)且大多数无任何干扰,这允许使光谱线提取和对应于的波长到CCD长度的分派中的误差非常低。所述过程接着是通过点扩展函数(PSF)从针对预期理论SAHA/LTE优化的基于像素的数据(19)提取解卷积的光谱线(18),并对每条所提取光谱线执行CCD长度分派(20)。通过结合与CCD长度的所有光谱线对应性(21)来获得连续校准的第一估计。

[0123] 第二步是使用纯样本元素(其他纯的、较重的元素,其呈现显著较高数量的发射光谱线,其中由于光谱分辨率和线加宽效应,这些发射光谱线中的许多重叠)进行的分派波长。例如,离子Fe II具有在200.31909nm和200.39104nm处的光谱线,这些光谱线相距71.95皮米,因此在基于像素的光谱中将呈现出叠覆。由于较重的元素具有显著量的光谱线,因此它们在两条或更多条光谱线之间具有较高的干扰可能性。此干扰可通过以下方式估计:使用理论峰及其相对强度进行有监督的解卷积,并通过对理论上预期的SAHA/LTE光谱进行非负优化/回归来提取光谱线位置。这两个步骤使用不同光谱仪分辨率下的光谱线之间的干扰来提取光谱线在CCD长度中的正确位置,从而通过以亚光学分辨率提取光谱线位置显著降低连续CCD波长校准误差。

[0124] 在电磁光谱是从具有若干CCD的LIBS装置获得的情况下,第三步是将多CCD波长合

并为一个连续CCD-合并多CCD光谱仪系统中的每个CCD的波长位置可在针对每个CCD进行连续CCD校准之后进行。所述方法从而确定形成重叠CCD像素区域(22)的共有波长间隔和共有光谱线波长。一旦鉴于共有光谱线建立CCD长度之间的重叠对应性,就通过去除重叠长度来计算合并的CCD长度。通过对累积的CCD对进行先前的操作来获得最终连续亚光学校准(23)。合并重叠区域允许大大减少此区域中的波长校准误差,因为光栅强度和干扰使这些重叠区域中的分辨率和强度较低。

[0125] 因此,亚光学连续波长校准解决了现有技术的基于传感器/像素的方法(这些方法仅使用平均像素值来确定所观察到的光谱线(O)的位置/波长)所呈现的波长的高不确定性以及由此产生的过多干扰量或在极端情况下不存在专有光谱线。

[0126] 参考图4,其呈现用于亚光学连续波长校准的实施方案的步骤,所述步骤在图5、图6和图7中进一步详述。此亚光学连续波长校准旨在通过以下方法确定亚光学波长-CCD长度对应性:首先,优化光谱线匹配—其中鉴于通过高度相干激光源的FWHM确定的预定波长($\Delta\lambda$)和感兴趣像素(Δpx)区域,对所观察到的峰和SAHA/LTE峰进行分箱(S24)(S24),考虑每组的线数来执行强度校正(S25),执行等级匹配算法(S26)以识别所观察到的光谱与理论光谱估计之间的一致光谱线;以及,其次,使用有监督的解卷积,其中对所观察到的光谱与SAHA/LTE光谱之间的匹配组(S27)进行优化的解卷积/卷积以及叠覆过程(S28),其中SAHA/LTE用作观察的理论预期,直到收敛到最小误差为止(S29),从而允许对可观察到的光谱线进行亚光学提取并建立与CCD长度的对应关系(S30)。因此通过此类步骤使用理论SAHA/LTE光谱线位置和不确定性来匹配所观察到的光谱而实现所述亚光学分辨率。

[0127] 因此,此亚光学连续波长校准使得能够确定使CCD长度(L)与所提取线位置的波长有关的校准函数,从而解决由有限光学分辨率强加的卷积并提供亚光学分辨率。

[0128] 图5详细呈现峰分箱(S24)、相对强度校正(S25)和等级匹配(S26)的步骤。不可能直接从光栅函数可靠地估计出沿着CCD长度的波长,因为制造和组装质量保证无法提供此硬件所需的再现性。在此推理中,通过将理论波长(31)值与沿着CCD长度的可观察到的线(32)进行匹配的数据驱动过程,更准确地知道整个CCD长度内的波长。

[0129] 峰分箱(S24)包括:鉴于SAHA/LTE(理论)光谱(31)的波长间隔和所观察到的光谱(32)的像素间隔寻找峰组。因此,通过距离聚类在给定像素或波长间隔内对所观察到(O)的光谱线和理论(P)光谱线进行分箱。峰分箱步骤(S24)开始于基于理论SAHA/LTE(P)光谱(31)和所观察到(O)的光谱中所存在的光谱峰之间的欧几里德距离执行分层聚类。通过等级匹配步骤(S26),自动优化聚类的数量,使得在O与P之间待排等级的组的数量类似。在图5中的锂(Li)的特定实例中,分别在O(32)和P(31)中获得四个组。将预期所有组 G_p^{1-4} (31)和 G_o^{1-4} (32)具有相同的波长位置和等级强度,但在此实际实例中,相对强度在 G_p^{2-3} (31)与 G_o^{2-3} (32)之间是颠倒的。此干扰是由于CCD(基于像素的检测技术)的有限分辨率,所述分辨率不允许如所需那样准确地确定峰波长。为了克服此干扰,执行相对强度校正(S25)步骤。

[0130] 相对强度校正(S25)通过以下方式执行:确保沿着对应CCD间隔的像素在 G_p^{2-3} 与 G_o^{2-3} 组之间比较校正能量的量。由于卷积和叠加光能的像素分配,光谱线和组的相对强度可能并不直接匹配,此问题通过鉴于卷积在组内的光谱线的数量按像素划分能量或者在位于一个像素中的情况下随着能量的累加来校正每光谱线的能量得到更好的解决。

[0131] 考虑来自SAHA/LTE(理论)(31)的预期强度,对来自所观察到的光谱(32)的分箱组

执行强度校正。获得强度经校正光谱 (33) 的相对强度校正过程 (S25) 如下: 确定特定组内的理论线的数量; 并且如果线集中在一个或多个像素中, 则将对能量除以理论峰的数量; 或者如果线沿着数个像素卷积, 则使用以下方程 $E(p) = \int_p I(p) dp$ 确定总能量, 然后将其除以理论线的预期数量。此步骤允许对线进行更正确的分组, 使得有监督的解卷积可恢复由于 CCD 的有限分辨率所强加的卷积而在现有技术中受到限制的光谱信息。

[0132] 在此特定实例中, 具有对应波长 610.354nm 和 610.365nm 的 Li 线卷积成单个像素。执行相对强度校正, 进一步分析经校正光谱 (33) 以调整在等级匹配步骤 (34) 中识别的每个组的波长间隔。

[0133] 等级匹配步骤 (S26, 34) 评估 k 大小序列 ($3 \leq k \leq n$) 中的先前组中的每一个的强度和位置等级, 直到达到在所观察到的光谱 G_o 与理论光谱 G_p 的组之间匹配的全长大小 n (分箱线组的数量)。丢弃不一致的等级组, 即在位置和强度上不匹配的组, 以在 G_o 与 G_p 之间的全光谱中实现非常高 (至高达 100%) 的匹配。

[0134] 等级匹配 (34) 通过以下方式执行: 进行 $[n-k]$ 个等级搜索序列, 按组的强度对其进行归类, 其中 n 是组的数量, 并且 k 在 3 与 n 之间。一旦建立全局等级匹配 ($k=n$), 等级搜索就停止。因此, 等级匹配 (34) 是使组的位置与其相对强度相关 ($G_p \leftrightarrow G_o$) 的过程, 用于将特定可观察到的组分配到给定理论波长间隔:

[0135] $MT = MP + MR$

[0136] 其中 M_T 是全局匹配, M_p 是组位置匹配, 并且 M_r 是组强度等级匹配, 其在 0 与 P 之间必须具有 100% 匹配, 从而确保完全的 G_p 和 G_o 对应性。MP 和 MR 的计算如下:

[0137] $M_p = [\text{在正确位置中的组的数量}] / [\text{总组数}]$

[0138] $M_r = [\text{具有正确强度等级的组的数量}] / [\text{总组数}]$

[0139] 为了更好地确定是否存在对应性, 针对所有等级顺序地且针对每个等级级别对角地执行等级搜索。所述方法开始执行 $k=3$ 搜索, 其中每个 k 搜索沿着 CCD 长度向前移动一个组比较。例如, 在 Li 的特定实例中, 两个 $k=3$ 搜索是计算 $M_p + M_r$ 所必须的。提供 100% 匹配的搜索用于计算下一个等级搜索级别 $k=4$; 在这种特殊情况下 $k=n$ 。如果在最后一个级别获得 100%, 则锁定组之间的对应性 ($G_p \leftrightarrow G_o$), 并且所述方法可前进到有监督的解卷积。

[0140] 图 6 呈现具有未观察到的理论发射光谱线的样本中的峰分箱、相对强度校正和等级匹配步骤。将汞 (Hg) 的发射光谱 (35) 用作本发明的目的 (即, 处理由于不允许观察到特定 CCD 区域 (37) 中的所有光谱线的信号/噪声比 (36) 而未观察到的光谱线) 的另一发明性方面的实例。而且, 一些元素在光谱的特定区域中可不表现出发射线, 诸如 Hg 在 VIS-NIR 区域 (35) 中, 所述区域在多 CCD 装置中未示出。多 CCD 装置中的另一特殊性来自多 CCD 装置中的光栅函数。光栅被优化以使 CCD 像素的中间范围的信号强度最大化, 并且通常保持 CCD 的两端处的强度较低, 这可能是这些具有较高波长误差和较低强度/敏感度的系统的显著限制。

[0141] 本实施方案通过试图在信号/噪声阈值 (36) 中使所有组的对应性最大化来使重叠区域的信息损失最小化。在大多数情况下, 在这些区域中可能无法观察到具有较低强度的理论线。在此实例中, 仅可观察到来自理论发射线的五个光谱线组中的四个。所述算法通过等级匹配指数识别不可观察到的理论组, 以及可在理论与可观察到之间进行配对 (在 CCD 长度位置和等级上提供 100% 匹配指数) 的光谱线组。

[0142] 此外,使用另外两个概念:i) 相关滤波;以及ii) 丢弃未观察到的组。相关滤波确定 G_0 与 G_p 之间的斯皮尔曼和皮尔森相关系数,并且只对高度相关的组进行强度校正。在强度校正之后,在等级匹配过程中使用在 $G_p \leftrightarrow G_0$ 相关内的组。过滤掉(丢弃)不相关的组或不匹配的序列。所述方法以丢弃未观察到的光谱线组继续。图6示出此过程,其针对CCD2中的Hg从 $k=3$ 开始。在此范围内,理论光谱线P中存在五个组(G_p^1 至 G_p^5),但是可观察到的光谱仅具有四个组(G_0^1 至 G_0^4) (38),必须丢弃这些组中的至少一个以确定 $G_p \leftrightarrow G_0$ 关系。

[0143] 所述方法的实施方案如下进行:

[0144] -在 G_p 与 G_0 之间执行等级 $k=3$ 搜索 (38);

[0145] -确定完全匹配序列并锁定表现出完全匹配的组;

[0146] -丢弃一个或多个工作等级组;

[0147] -在 $k=3$ 下重新计算等级,直到 M_p 和 M_r 为100% (39);以及

[0148] -增加 $k+1$ 并重复步骤i-iv,直到 $n=k$,其中 M_p 和 M_r 为100% (40)。

[0149] 所呈现的峰分箱、相对强度校正和等级匹配步骤确保仅使用在波长位置和强度上具有一致性的发射线组进行有监督的解卷积。从这个意义上说,仅使用经验证的可观察到的卷积的光谱线组进行解卷积过程,以提取CCD中的发射线的确切位置。来自 G_p 的在位置和相对强度上一致的组现在与 G_0 匹配,因此现在可使用波长和相对强度上的位置来监督解卷积过程。

[0150] 如先前所谈及,可观察到的光谱(0)的卷积通过以下各项降低分辨率:光学部件(透镜、狭缝和光栅)、自然加宽、热效应、多普勒效应、碰撞加宽,其中:

[0151] $O(\lambda) = H * \delta(\lambda_i) + S$

[0152] 其中观察者发射线 $O(\lambda)$ 是光谱线狄拉克 $\delta(\lambda_i)$ 与功效函数 H 的卷积,并叠加有其他卷积的光谱线 S 。获得光谱线 $\delta(\lambda_i)$ 的确切位置 P 是有监督的解卷积的目标,其中 H 由下式给出:

[0153]
$$H(\lambda, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\lambda, \sigma) * L(\lambda, \gamma) d\lambda$$

[0154] 其中:

[0155]
$$G(\lambda, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{且} \quad L(\lambda, \gamma) = \frac{\gamma/\pi}{\lambda^2 + \gamma^2}$$

[0156] 其中Voigt剖面 H 可通过导致高斯(G)加宽剖面的光栅、狭缝和多普勒加宽以及导致洛伦兹(L)剖面的自然加宽和碰撞加宽的不同影响来计算。通过操纵 σ 和 γ ,可包括最重要的效应并通过有监督的解卷积进行校正。

[0157] 解卷积传统上在傅立叶域中执行:

[0158] $\delta(\lambda_i) = F^{-1}\{F(O)/F(H)\}$

[0159] 其中平滑地进行以避免接近信号噪声阈值的误差以及除以零。迭代方法更不受噪声影响,并且广泛应用于光谱学(例如Riley、VanCittert、Gold、Richardson-Lucy)。这些需要显著数量的迭代以收敛到物理上显著的结果,这必须对照理论结果进行验证。在大多数情况下,解卷积是在没有理论确认的情况下以经验为主地使用,这不允许诊断此光谱学预处理步骤的统计和物理有效性。

[0160] 在此推理中,有监督的解卷积的主要目的是优化卷积函数H参数 σ 和 γ 、迭代次数和指数提升,使得解卷积是根据理论预期发射线,并且可在亚光学准确度下确定所观察到的发射线在CCD长度上的位置。

[0161] 图7呈现本发明的校准方法的实施方案中的有监督的解卷积步骤的概念,其中理论光谱线的位置借由针对特定线组($G_P \leftrightarrow G_O$)通过 $j = \operatorname{argmin}(|O_{dec} - CP_{conv}^t|)$ 的非负优化进行的原始信号(O)的解卷积和SAHA/LTE线(P)的卷积来估计,其中C是非负叠加混合矩阵,并且相应地使用Voigst剖面作为点扩展函数(PSF)解卷积O(如先前所谈及,从而获得 O_{dec})且卷积P(同样如先前所谈及,从而获得 P_{conv})。图7示出如何匹配两个所观察到的组(G_O) (7.36)和理论SAHA/LTE组(G_P) (7.37)。可观察到(O)的光谱(7.36)可视为是光学部件的卷积和SAHA/LTE的叠加加上不确定性。因此,通过有监督的解卷积过程可靠地估计光谱线 $\delta(\lambda_i)$ 的确切波长位置,所述过程通过以下非负优化匹配卷积和理论光谱的叠加:

$$[0162] \quad j = \operatorname{argmin}([O_{dec} - CP_{conv}^t]^2)$$

[0163] 其中 O_{dec} 、C和P始终是非负的,并且C是叠置向量。为了确保非负性,C向量解空间局限于凸包锥体(7.35),其边界通过特定组($G_P \leftrightarrow G_O$)内的光谱线之间的预期理论强度关系来局限。有监督的解卷积确保正确地平衡强度和线位置(7.39、7.40、7.41),使得在显著的亚光学准确度下确定它们沿着CCD长度的位置(7.42)。

[0164] 有监督的解卷积提供可观察到的光谱的解卷积,以优化O与P之间的光谱线的位置和强度,其中 O_{dec} 与P之间的相似性($E_0 = \sum [O_{dec} - CP_{conv}]^2/n_1$)和位置不变性($E_p = \sum [P^i - P^{i+1}]^2/n_1$)是最优准则。所述算法开始产生H(λ, σ, γ)、卷积数和增强因子以及初始叠置向量的初始组合。在每个组合内,通过以下步骤执行优化:

[0165] -可观察到的光谱的解卷积:使用n个增强迭代执行解卷积,直到获得一新的 O^{i+1} ;

[0166] -理论光谱生成:使用扩展函数和叠置向量生成理论SAHA/LTE;

[0167] -亚光学光谱线位置确定: $j = \operatorname{argmin}([O_{dec} - CP_{conv}^t]^2)$ 的非负优化,其中优化的C是非负的,并且光谱线位置P被翘曲以确定每条线在CCD长度处的最佳最优位置。

[0168] 所述算法针对新的非负搜索重复,从而添加新的组合搜索,直到获得 E_0 和 E_p 的阈值准则。所述算法解析光谱线组在可观察到的光谱中的位置P,从而可将光谱线理论波长分配到CCD长度。亚光学光谱线(29)是从优化的对应PSF的峰获得的。

[0169] 本发明的另一发明性方面是对未知复杂样本进行亚光学光谱线提取的过程。当对具有未知组成的复杂样本进行峰分箱、分组和有监督的解卷积时,需要使用提供高特征相似性的样本对所述复杂样本进行监督,即必须使用来自显著数量的元素的光谱组和理论光谱线来准确地提取预期发射线的位置。因此,一旦使用特征空间中的类似样本来监督解卷积,就可准确地使用光谱线分组和有监督的解卷积的步骤。使用两种不同的方式:SAHA/LTE特征空间模拟-使用SAHA/LTE方程创建对应于多种复杂成分组成的理论光谱(P)特征空间以监督解卷积;以及数据驱动特征空间-其中实验式地获得有关样本(y)的组成信息和对应光谱(O)以创建特征空间(F)和对应的预期理论光谱(P)。对于这些选项中的任一个,一旦记录未知样本,则如下进行分箱、匹配和有监督的解卷积:

[0170] -将未知样本光谱投影到特征空间F中;

[0171] -从聚类组中确定最类似的样本；

[0172] -确定对应的成分；

[0173] -根据SAHA/LTE方程计算或获得理论光谱(P)；以及

[0174] -将O和P用作本发明校准方法的步骤ii)的输入,以用于分箱、匹配和有监督的解卷积。

[0175] 图8呈现本发明校准方法的实施方案中的动态数据库构建的步骤,其中记录从烧蚀到LTE的动态等离子体发射击穿过程(43)。针对每个时间步长(44)和LTE(45)提取动态信息,以便通过相同的先前描述的分箱、匹配和有监督的解卷积的步骤提取亚光学光谱线。提取时间进程相关的线(46)(47),导致存在一致的时间进程感兴趣区域(ROI)(48),所述区域对应于特定分子击穿离子的寿命。一旦所有分子键都被破坏,LTE光谱就是可观察到的(45)。这涉及提取每条线(46)和对应的寿命(47)以及限定感兴趣区域(ROI)(48)。具有同步寿命的ROI属于相同成分,因此,可构建ROI的地图(49),所述地图考虑到每个样本的击穿过程(44)和LTE(45),其中离子发射线通过ROI的同步(50)来提取。

[0176] 所提取ROI组成ROI样本地图(49),即击穿过程的特定动态样本指纹,从中提取有关特定击穿离子的信息(51):特定的线和寿命、顺序击穿网络(52)和对应的动力学(53),直到LTE为止。自动提取的动态和LTE光谱亚光学线和信息存储在高维张量中。ROI地图提供确定等离子体击穿网络(PBN)的信息(51)。PBN是从离子发射线的时间序列生成的,每个离子对应于网络的一个节点。每个离子通过特定等离子体击穿反应(53)形成。每个离子的动力学信息和寿命提供有关每个样本中所存在的分子结构以及组成的信息,直到达到LTE并且仅来自原子离子的发射线是可观察到的(54)。

[0177] 所提取信息被组织成多维张量格式(样本、时间、波长)(43)。每个样本由直至LTE的整个时间内的所提取亚光学线表示。张量数据库(样本、时间、波长),其中每个样本具有有关击穿网络的对应的相关联信息。此外,最终步骤根据有关光谱线全局和局部专有性、干扰和唯一性的信息确定每种成分。此外,每种所识别的离子成分使以下离子信息和所提取线与每个样本的对应寿命、动力学和击穿网络相关联。而且,所提取线被分类为:

[0178] -专有:在给定光谱分辨率下是特定离子所专有的并且因此提供确定性识别的光谱线。光谱线还可具有环境专有性,即对于给定的子组或类别是专有的;

[0179] -干扰:未在成分之间分辨出来的、拥有关于可用于量化和分类的干扰图案的信息的光谱线;

[0180] -唯一:在击穿过程的背景下是专有的并且提供分子结构的直接识别的光谱线。像专有性一样,唯一性也可限制于特定的类别或子组。

[0181] 本发明的另一目的涉及以下能力:在不同光谱仪系统之间传递信息,而无需使用标准化,从而去除需要主光谱系统、样本标准或重新校准的当前缺点。不同观察之间的信息传递受以下项支配:部件的光学效应(诸如狭缝、光栅和CCD、激光能量和脉冲函数);以及样本多样性。光学部件对相同光谱信息造成失真,使得尽管光谱信息相同,但所观察到的信号对于特定装置来说是唯一的。因此,可将信息传递视为不同装置的特征空间失真之间的校正。

[0182] 连续CCD校准使得能够在不同光谱仪(12)之间直接传递在CCD中的波长位置,如下:

[0183] $\lambda_{\text{CCD1}} = f(L_1, \lambda)$

[0184] $\lambda_{\text{CCD2}} = f(L_2, \lambda)$

[0185] 由此,建立直接关系: $\lambda \rightarrow (L_1, L_2)$ (13)。

[0186] 如图9所描绘,可通过有监督的步骤(55)和无监督的步骤(59)来执行光谱信息传递。此新技术的主要优点是:

[0187] 可将独立记录的光谱和成分组成视为单独的数据库 $[X_1/L_1, Y_1]$ 、 $[X_2/L_2, Y_2]$ 、 $[X_3/L_3, Y_3] \dots [X_n/L_n, Y_n]$,其中X是所观察到的光谱数据,L是动态张量,并且Y是假设为地面真像的成分/样本组成。每个数据库的数据无法可靠地在设备之间传递,并且必须在每个 $X_1, X_2, X_3 \dots X_n$ 或 $L_1, L_2, L_3 \dots L_n$ 之间进行校正。

[0188] 标准化跨不同装置使用相同样本,从而在Y、X或L中强加相同的信息。不管可观察到的信号 X_i 或 L_i 中的差异,有关成分的信息是等效的。同理适用于类似的 $Y, Y_1 \sim Y_2 \sim Y_3 \dots Y_n$,和 $X_1 \sim X_2 \sim X_3 \dots \sim X_n$,它们也提供有关浓度协方差的等效信息,而不管使观察结果中的每一个都唯一的光学伪影。

[0189] 光谱失真可视为特征空间的旋转翘曲,如图9所呈现。可对X或L和Y两者进行基变换(例如可变得正交的核、傅立叶、小波、曲波、本征向量或其他基础),以分别提供对应的特征空间F和K。选择F和K使得成分的量化特征(U)在光谱特征空间(T)中具有对应信息, $T \rightarrow U$:

[0190] $j(w, c) = \text{argmax}(t^t u)$

[0191] 其中 $F = TW^t$ 并且 $K = UC^t$,如果它们携带相同信息 $T = U$,则意味着F和K拥有相同的信息几何或本征结构。

[0192] 在此推理中,由所观察到的特征F产生的任何装置特征空间T必须拥有有关K的相同信息,尽管不同的装置具有独特的观察结果(0)。光谱特征之间的信息可在由Y监督的不同的 $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$ 空间之间传递。

[0193] 图9呈现用于有监督的光谱信息传递(55)的附加特征。在此特定实例中,三个独立的光谱学装置具有其自己独特的数据库,所述数据库具有对应的成分组成Y和所观察到的光谱数据X(56): $[X_1, Y_1]$ 、 $[X_2, Y_2]$ 、 $[X_3, Y_3]$ 。每个独立装置能够在特征空间的局部几何结构内建立以下关系:

[0194] $F_i = T_i P_i^t + T_{o,i} P_{o,i}^t$

[0195] $K_i = T_i Q_i^t + U_{o,i} Q_{o,i}^t$

[0196] 其中 T_i 是协方差特征空间, P_i^t 和 Q_i^t 是对应的 F_i 和 K_i 协方差基, $T_{o,i}$ 和 $U_{o,i}$ 是 F_i 和 K_i 的正交信息,其中 $P_{o,i}^t$ 和 $Q_{o,i}^t$ 是基。只有T拥有Y与X/L之间的共同信息,所述共有信息是可传递信息。图10作为对提供有监督的光谱信息传递的必要步骤的辅助呈现。信息传递可视为不同装置的特征空间T之间、在所述特征空间T的共享信息或局部区域/几何结构内的校正(57)。

[0197] 共享特征空间的区域的两个独立装置i与j之间的有监督的信息传递通过在j中转换i的信息的以下步骤来执行:

[0198] -组装成分组合空间(Y)(S63):将成分数据库 Y_i 和 Y_j 串接成Y($Y \leftarrow [Y_i, Y_j]$);

[0199] -确定共有特征区域(S64):可仅在具有K的共有信息的区域之间执行信息传递。从这个意义上说,对K空间中的样本执行聚类以监督属于共有区域的样本(57);

[0200] -通过直接投影在 T_j 特征空间中确定初始 $T_{i \rightarrow j}^0$ (S65)坐标,即 $T_{i \rightarrow j}^0 = Y_i Q(Q^t Q)^{-1}$;

[0201] -坐标翘曲 (S66) :将 T_i 位置翘曲在 T_j 中,使得使协方差 $F^t K$ 最大化,即 $j = \operatorname{argmax}(t^t u)$ (S67)。针对 T_{i+1} 在 T_j 空间中的每次迭代,通过考虑与 K 的正交信息 $T_{o,i}$ 来在装置 J 处计算所估计的光谱 X_{i+1} ,所述正交信息也必须确定以使得:

$$[0202] \quad F_{i+1} = T_{i+1} P_i^t + T_{o,i+1} P_{o,i}^t$$

$$[0203] \quad Kp_{i+1} = T_{i+1} Q_i^t + U_{o,i+1} Q_{o,i}^t$$

[0204] 其中 F_{i+1} 是预测 Kp_{i+1} 的所估计光谱特征

[0205] -执行翘曲步骤,直到预测误差低于给定阈值 (S68) : $e_i = \Sigma [Kp - K]^2$;

[0206] -通过逆特征变换 $F \rightarrow X$ (在 $F = X$ 时的特殊情况下,不需要变换),在 X_j 中重构初始光谱 X_i 。

[0207] 鉴于先前步骤,光谱信息可以可靠地在两个设备/装置 i 和 j 之间传递,并且可将成分组成和估计光谱两者添加到 j 装置,其中 $[Y_i, X_i]$ 可传递到数据库 $[Y_{j+i}, X_{j+i}]$ 。同理可扩展到网络中共享 K 特征空间的区域的任何一对装置。因此,对于只有装置 i 知道的任何给定新光谱,现在可由装置 j 使用以预测成分组成。

[0208] 这些步骤也可通过链式法则 (58) 执行,以通过不同的装置顺序地覆盖特征空间,其中信息可沿着网络顺序地传递到从未访问过类似样本的装置。如果信息从 i 完全传递到 j ,而 k 不知道 i 但知道 j ,则 $i \rightarrow j$ 传递信息是 k 可获得的。

[0209] 图9 (59) 呈现无监督信息传递的相关方面。无监督仅使用所观察到的光谱信息 X 及其结构来在不同装置之间传递信息。装置仅在数据库中登记其独立光谱 $[X_1]$ 、 $[X_2]$ 、 $[X_3]$,因此不能使用成分组成监督可靠地传递光谱信息。当使用用于样本成分识别和量化的参考地面真像方法来监督系统不实用时,本发明的此方面与探索高度相关。

[0210] 无监督光谱传递由两个主要特性支持: i) 已知纯元素的特征空间,因为它们先前用于执行亚光学校准;以及 ii) 通过分析当在 i 与 j 设备/装置 (S60) 之间传递时必须保留的特征空间中的坐标和分量化的协方差方向来执行光谱信息传递。

[0211] 图10提供有关无监督光谱信息传递的主要步骤的辅助信息:

[0212] -纯元素特征空间信息传递 (S71) :通过有监督的信息传递的相同步骤 (S63-S70) 执行装置 i 与 j 之间的纯元素的信息传递,其中成分的组成 Y 由纯元素关联矩阵给出,

[0213] -将未知样本投影到纯元素空间中 (S72) :将装置 i 的光谱投影到由在 i 和 j 中所观察到的元素的专有光谱线给出的 j 的纯元素空间 T_j 中,

[0214] -协方差方向确定 (S73) 和协方差方向处的相对位置 (S74) :微调可用于 $T_{i \rightarrow j}$ 投影的 X_i 和 X_j 的采样,

[0215] -翘曲 $T_{i \rightarrow j}$ 投影 (S75) :使用初始相对位置,通过沿着协方差方向进行翘曲找到 $T_{i \rightarrow j}$ 的最优位置,使得正确地对等级进行排序,并且在 i 与 j 样本之间使 $T_{i \rightarrow j}$ 与 T_j 方向之间的协方差最大化。执行 $T_{i \rightarrow j}$ 的翘曲,直到使协方差最大化,即使用 $[T_{i \rightarrow j}, T_j]$ 预测稳定等级 (S76),

[0216] -通过 $X_{i \rightarrow j} = T_{i \rightarrow j} P^t$ 估计可观察到的光谱 (S77)。

[0217] 从此步骤开始,可直接且可靠地将投影到光谱特征空间的这个区域的任何新的未知光谱与其他样本进行比较,以对成分中的内容排等级并提供与已知样本的相似性量度 (S78)。

[0218] 如本领域技术人员将清楚的,本发明不应限于本文描述的实施方案,并且可在本发明的范围内进行许多改变。

[0219] 当然,以上所示的优选实施方案可以不同的可能形式进行组合,在此避免重复所有此类组合。

[0220] 参考文献

[0221] -Kramida,A.,Ralchenko,Yu.,Reader,J.and NISTASD Team(2018) .NIST Atomic Spectra Database(version 5.5.6) ,[Online].Available:<https://physics.nist.gov/asd>[Tue May 29 2018].National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg,MD.

[0222] -D.W.Hahn and Omenetto N.Laser-induced breakdown spectroscopy(libs), part i:review of basic diagnostics and plasma-particle interactions:still-challenging issues within the analytical plasma community.Appl Spectrosc.,64 (12) :335--66,2010.

[0223] -A.Cousin,O.Forni,S.Maurice,O.Gasnault,C.Fabre,V.Sautterd,R.C.Wiense, and J.Mazoyera.Feasibility ofgenerating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure:preliminary study for a Venus mission.Spectrochim.Acta Part B,59:987-999,2011.

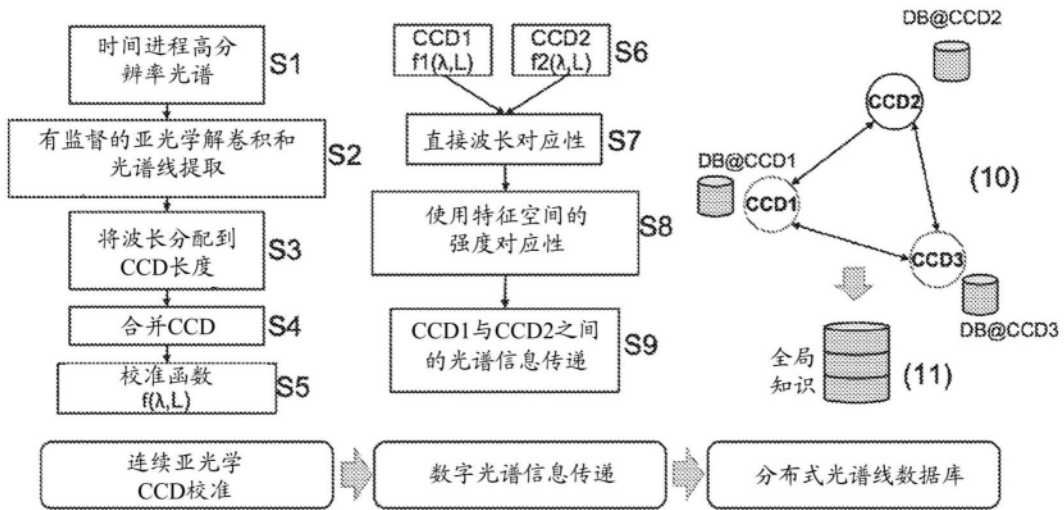


图1

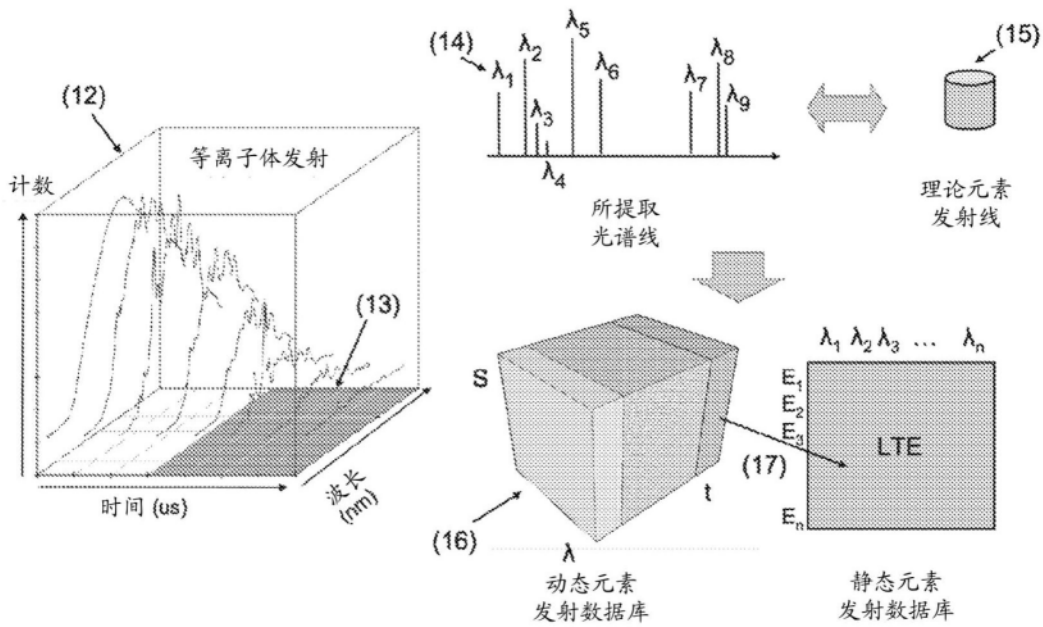


图2

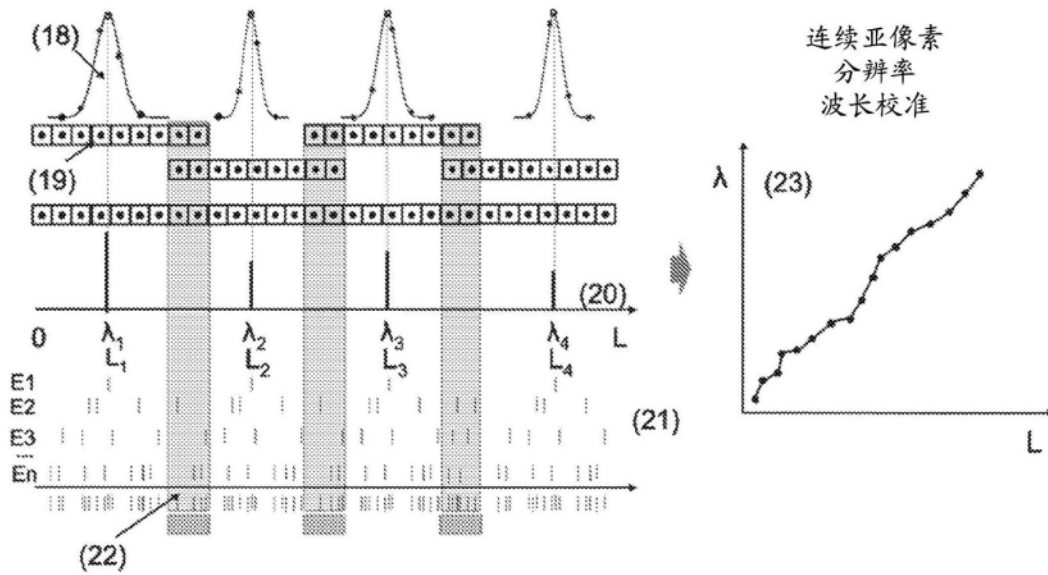


图3

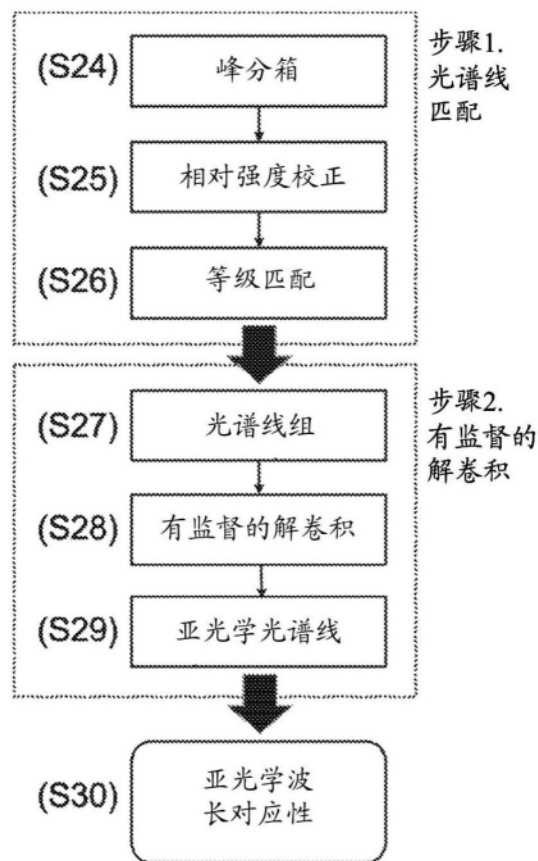


图4

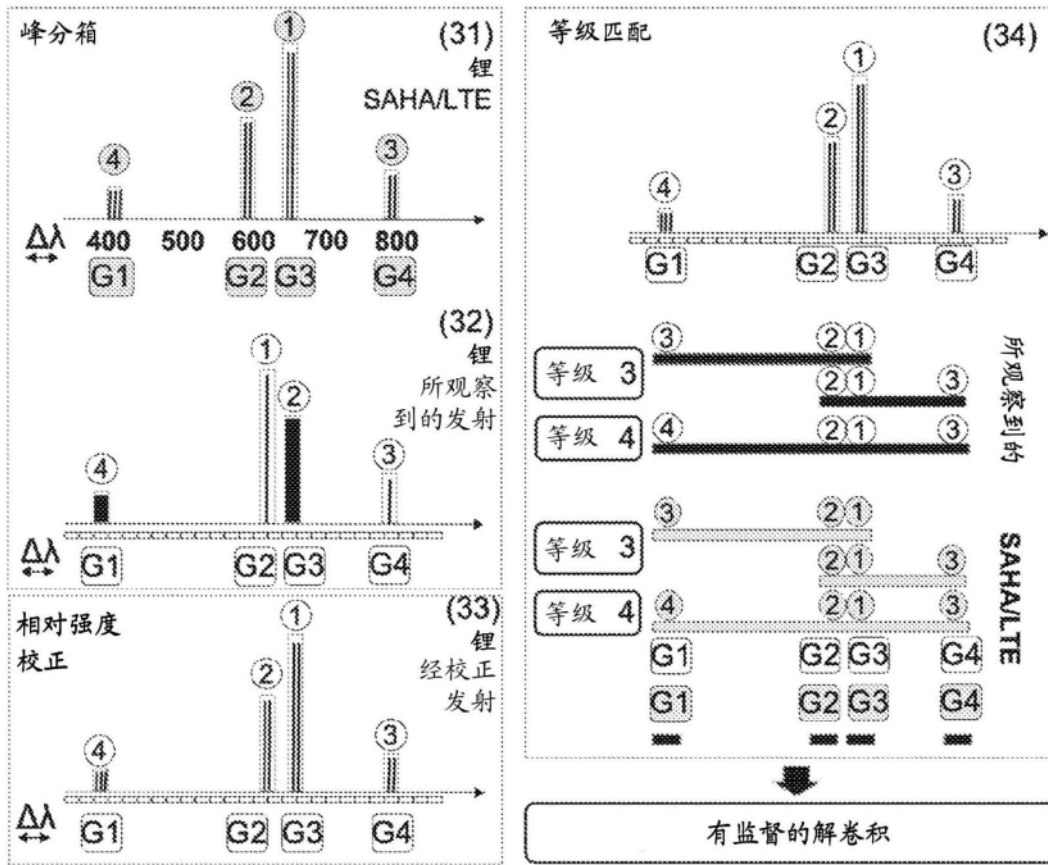


图5

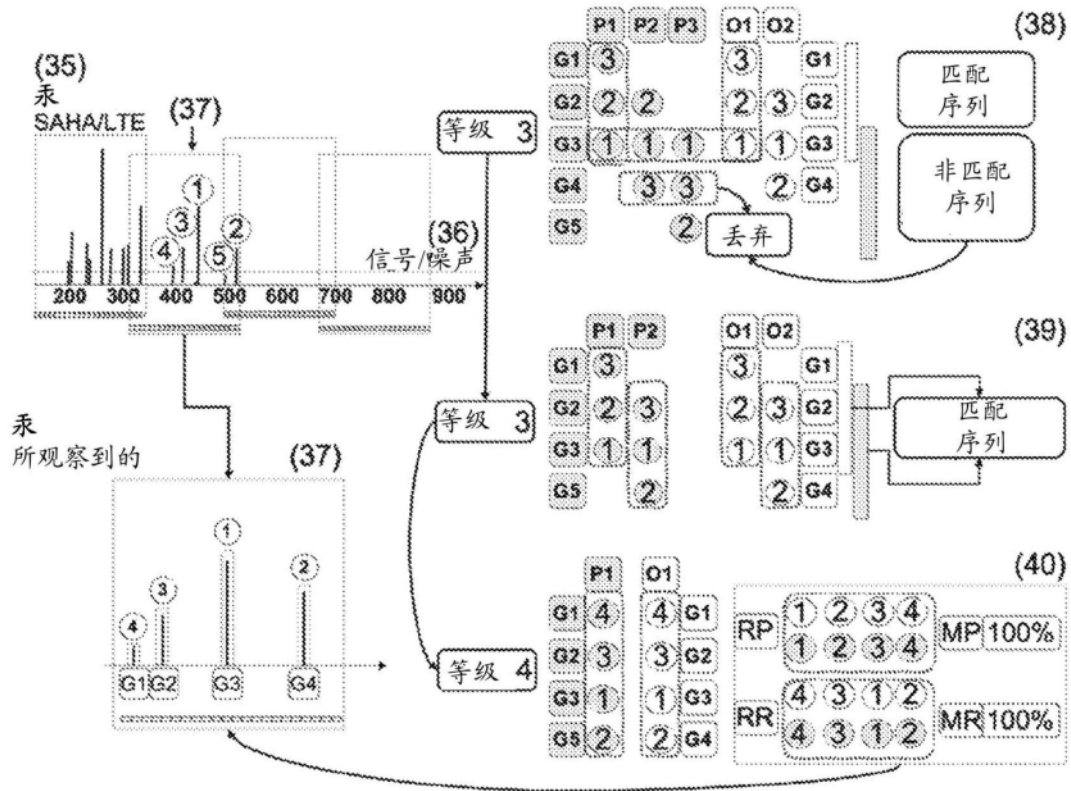


图6

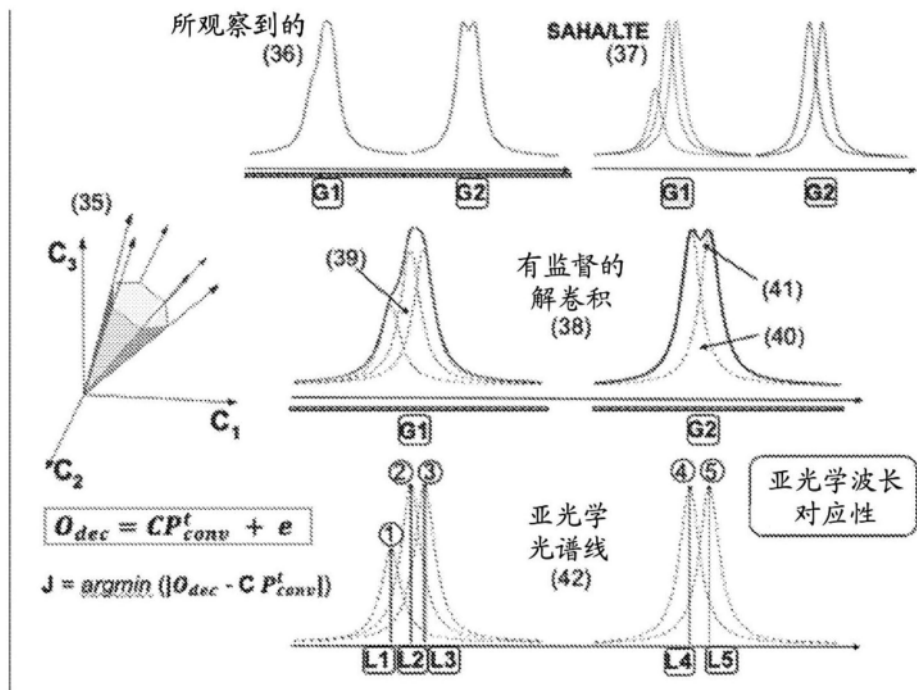


图7

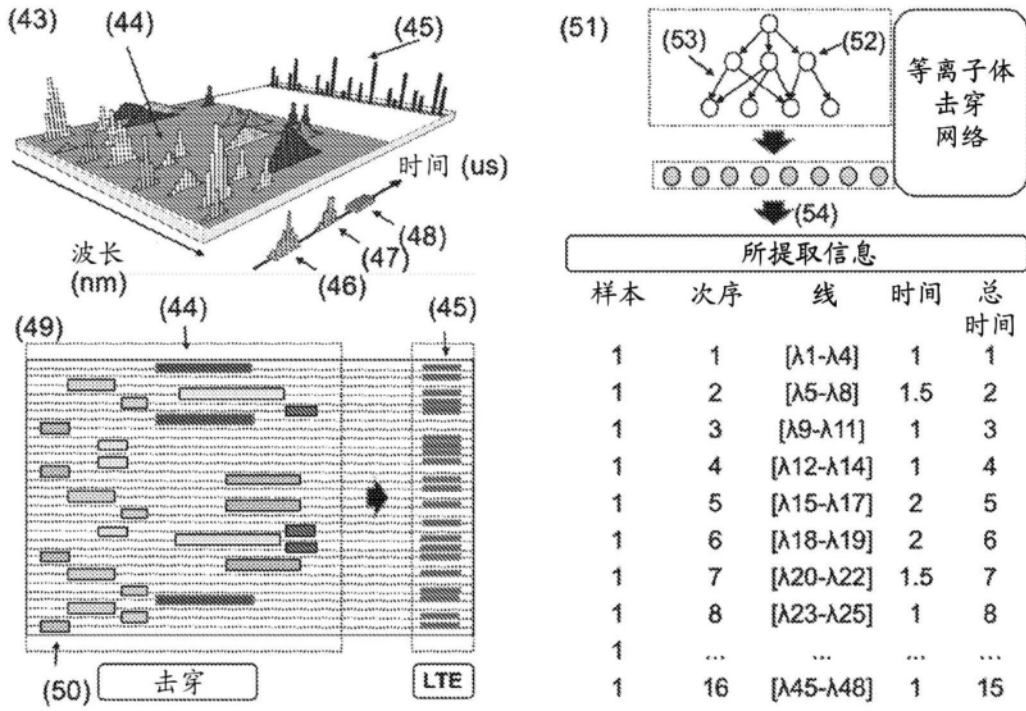


图8

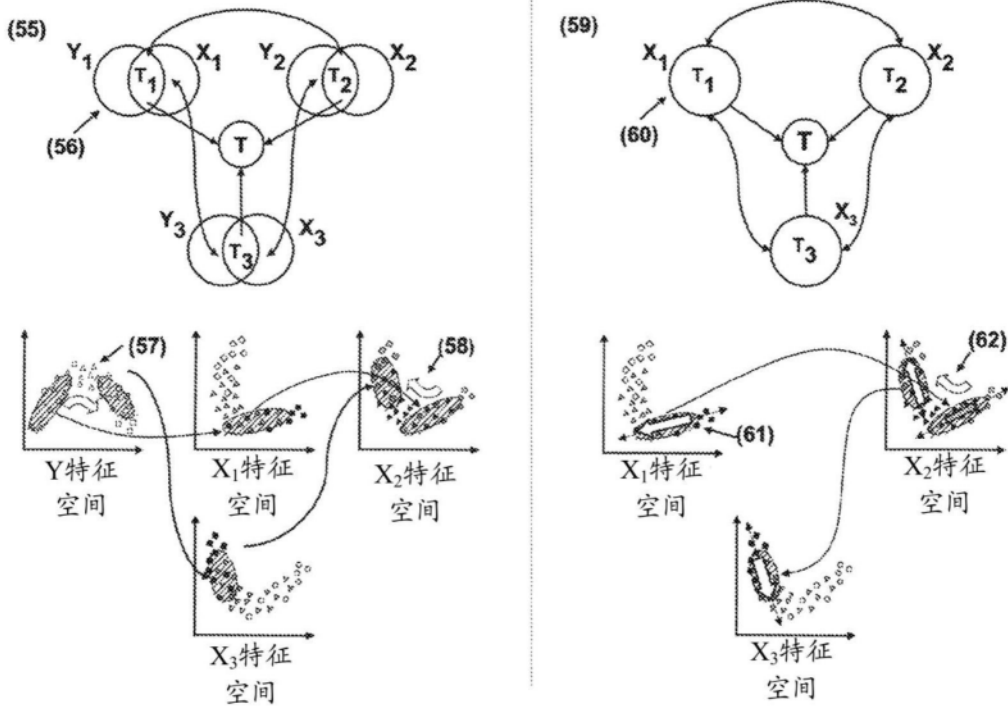


图9

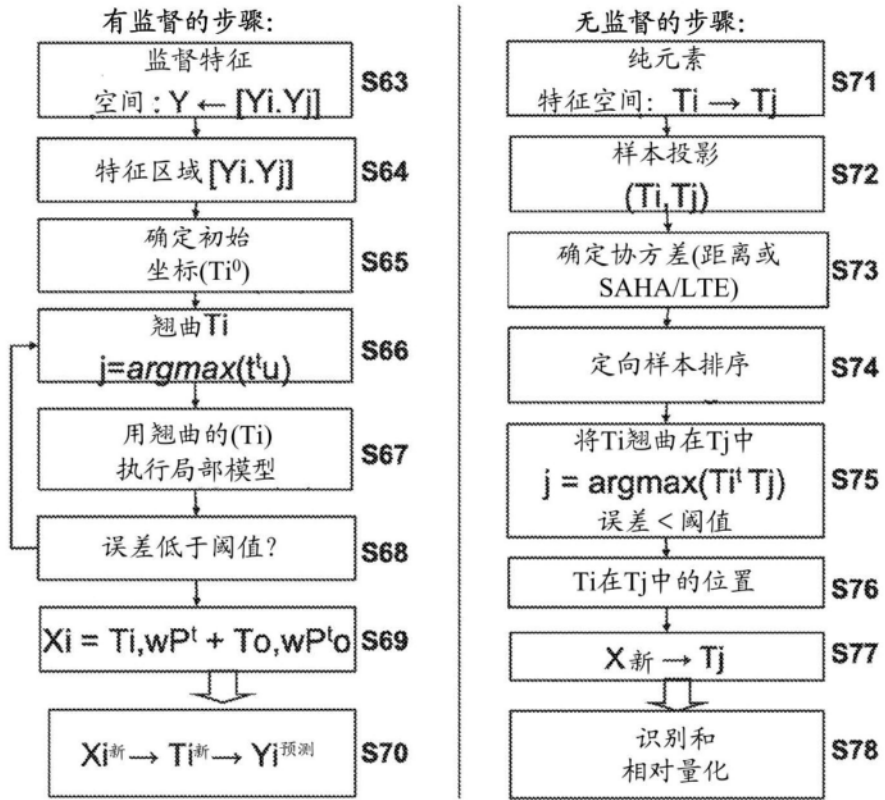


图10